

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-225678

(P2003-225678A)

(43)公開日 平成15年8月12日 (2003.8.12)

(51)Int.Cl.⁷

C 02 F 1/58

識別記号

ZAB

F I

テマコト^{*}(参考)

C 02 F 1/58

Z A B M 4 D 0 3 8

B 01 D 9/02

6 0 1

B 01 D 9/02

H 4 D 0 5 0

6 0 2

6 0 1 B

6 0 3

6 0 2 E

6 0 3 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 8 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願2002-29651(P2002-29651)

(71)出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(22)出願日

平成14年2月6日 (2002.2.6)

(72)発明者 清水 和彦

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

(74)代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外1名)

Fターム(参考) 4D038 AA08 AB41 BA04 BB13 BB15

BB20

4D050 AA13 AB33 BA06 BD06 CA13

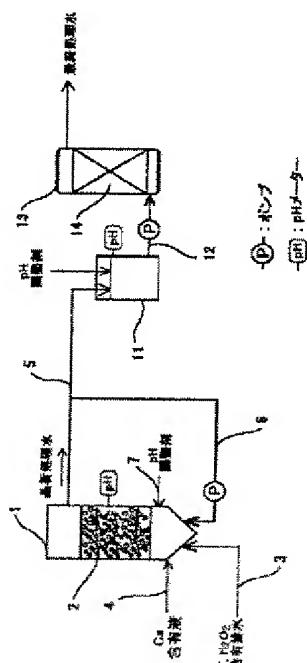
CA20

(54)【発明の名称】 フッ素および過酸化水素を含む排水の処理方法

(57)【要約】

【課題】 フッ素および過酸化水素を含む排水の処理方法。

【解決手段】 フッ素および過酸化水素を含む排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給し、晶析反応槽内のpHを7以下に維持しつつ、晶析反応槽内の種晶上にフッ化カルシウムを析出させて、フッ素が低減された晶析処理水を生じさせる排水処理方法が提供される。該方法により、フッ素および過酸化水素を含む排水から、高純度のフッ化カルシウムを回収できると共に、フッ素が高度に除去された最終処理水を得ることが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素および過酸化水素を含む排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給し、晶析反応槽内のpHを7以下に維持しつつ、晶析反応槽内の種晶上にフッ化カルシウムを析出させて、フッ素が低減された晶析処理水を生じさせる排水処理方法。

【請求項2】 晶析処理水を、さらに過酸化水素分解手段と接触させる、請求項1記載の排水処理方法。

【請求項3】 過酸化水素分解手段が活性炭触媒、金属触媒、還元剤および過酸化水素分解酵素からなる群から選択される1種以上である、請求項2記載の排水処理方法。

【発明の詳細な説明】

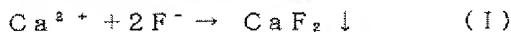
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フッ素および過酸化水素を含む排水から、フッ素が低減された処理水を生じさせる排水処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 工場などからの排水の水質については厳しい制限がなされているが、その規制は年々厳しくなる傾向にある。電子産業（特に半導体関連）から排出される排水中には、近年厳しい排水基準が設定されたフッ素が含まれている場合が多い。このため、排水からフッ素を効率良く除去することが求められており、フッ素を除去する従来技術の1つとして晶析除去法が知られている。

【0003】 フッ素の晶析除去法としては、フッ素を含む排水に、水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）、塩化カルシウム（CaCl₂）、炭酸カルシウム（CaCO₃）をはじめとするカルシウム化合物を添加し、式（I）に示されるように、難溶性のフッ化カルシウムを生じさせることを基本とする。



特願昭59-63884号（特開昭60-206485号）には、フッ素とカルシウムを含有する種晶を充填した反応槽にフッ素含有排水をカルシウム剤と共に導入して、種晶上にフッ化カルシウムを析出させる、いわゆるフッ化カルシウム晶析法が開示されている。この晶析法においては、一般的に、反応槽の底部から排水を導入し、種晶を流動化させながら上向流で通水して処理を行い、必要に応じて反応槽からの流出水を循環している。この方法によると、フッ素含有量が低減された処理水を得ることができるだけでなく、析出するフッ化カルシウムをペレットとして比較的高純度で回収でき、用途に応じてこれを再利用することも可能である。上述の様な晶析反応は、晶析反応槽を備えた、従来の、公知の晶析反応装置を用いて行うことができる。そして、晶析反応においては、晶析反応槽内のカルシウムとフッ素の存在割合が、フッ化カルシウムの溶解度における過飽和条件の、液中に核が存在しなければ晶析反応を生じない準安

定域に制御されることが要求される。

【0004】 電子産業（特に半導体関連）においては、洗浄剤として、フッ素だけでなく過酸化水素が使用される場合が多く、このような系から排出される排水中には、フッ素と過酸化水素の両方が含まれる場合がある。フッ素と過酸化水素を含む排水を晶析処理してフッ素を除去する技術については、現時点まで何ら知られていない。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】 発明者は、フッ素と過酸化水素を含む排水を晶析処理してフッ素を除去する方法について検討を行った。このとき、従来のフッ素の晶析除去方法に使用される装置および条件を用いると、晶析反応槽内で過酸化水素が自然分解して酸素の気泡が発生し、かかる気泡の発生により、晶析処理により得られる処理水中に溶存するフッ素イオン濃度が上昇し、さらに、晶析反応槽から処理水中へフッ化カルシウムの微細粒子およびペレットが流出するという問題が生じた。理論に拘束されるのは望むものではないが、上述のような、過酸化水素が存在する場合のフッ素イオン濃度の上昇の原因としては、ペレットに付着した気泡によりペレットと液との接触面積が減少して接触効率が低下すること、また晶析反応槽内の流動状態が気泡の上昇により変化して反応効率が低下すること等が考えられる。また、微細粒子およびペレットの流出は、これらに気泡が付着して浮力が増したこと、および気泡の上昇による槽内の流動状態の乱れによるものと考えられる。

【0006】 この問題を解決する方法として、発明者は、フッ素および過酸化水素を含む排水が晶析処理される前に、あらかじめ該排水中の過酸化水素を分解処理し、排水中の過酸化水素を低減した後で、晶析処理により排水中のフッ素を除去するという排水処理方法を提案した。該排水処理方法の1態様は図3に示される。すなわち、pH調整槽11で所定のpHに調整された、フッ素および過酸化水素を含む排水が活性炭触媒、金属触媒などをはじめとする過酸化水素分解手段14を充填した、過酸化水素分解塔13に導入されて、排水中の過酸化水素が分解処理され、過酸化水素が低減された1次処理水が得られる。次いで、該1次処理水は晶析反応槽11に導入されてフッ素が晶析除去され、フッ素が低減された最終処理水を得るというものである。しかし、上記排水処理方法においては、過酸化水素の分解に使用される活性炭触媒、金属触媒に由来する成分が過酸化水素分解処理で得られる1次処理水中に混入し、これらの成分は晶析反応槽内で種晶上に形成されるフッ化カルシウムペレット中に不純物として含まれ、該ペレットの純度を低下させるという問題が生じた。フッ化カルシウムペレット中の、活性炭触媒、金属触媒に由来する不純物の含有率は0.1～数%であり、回収されたフッ化カルシウムペレットを原料としてフッ酸を製造する場合、用途

によってはこの程度の量であれば不純物の存在が問題とならない場合もある。しかし、製造されるフッ酸の用途がウエハー洗浄液等、非常に高純度のフッ酸が求められる場合には、この程度の不純物含有率でも問題となる。

【0007】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、フッ素および過酸化水素を含む排水を所定の晶析条件で晶析処理することにより、高純度のフッ化カルシウムを回収すると共に、フッ素が低減された処理水を得ることができる排水処理方法を提供することを目的とする。また、本発明は、前記晶析処理水をさらに過酸化水素分解処理して、フッ素および過酸化水素が低減された最終処理水を得ることができ、排水処理方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は請求項1として、フッ素および過酸化水素を含む排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給し、晶析反応槽内のpHを7以下に維持しつつ、晶析反応槽内の種晶上にフッ化カルシウムを析出させて、フッ素が低減された晶析処理水を生じさせる排水処理方法を提供する。本発明は請求項2として、晶析処理水を、さらに過酸化水素分解手段と接触させる、請求項1記載の排水処理方法を提供する。本発明は請求項3として、過酸化水素分解手段が活性炭触媒、金属触媒、還元剤および過酸化水素分解酵素からなる群から選択される1種以上である、請求項2記載の排水処理方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の1態様は、フッ素および過酸化水素を含む排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給し、晶析反応槽内のpHを7以下に維持しつつ、晶析反応槽内の種晶上にフッ化カルシウムを析出させて、フッ素が低減された晶析処理水を生じさせる排水処理方法に関する。本発明の排水処理方法においては、フッ素および過酸化水素を含む排水を晶析処理してフッ素を除去する場合に、晶析反応槽内のpHを7以下、好ましくは、5以下に維持することを特徴とする。本発明においては、晶析反応槽内のpHを上記所定の範囲にすることにより、排水中に過酸化水素が含まれている場合であっても、晶析処理後の晶析処理水中のトータルフッ素含有量を20mg/L以下、好ましくは、12mg/L以下、より好ましくは、8mg/L以下にすることを可能にし、また、該晶析処理水中の浮遊物質(SS)量を10mg/L以下、好ましくは、3mg/L以下、より好ましくは、1mg/L以下にすることを可能にする。さらに、晶析処理の結果得られるベレット中のフッ化カルシウムの含有率を高純度、具体的には、95重量%以上、好ましくは、97重量%以上、より好ましくは、98重量%以上にすることを可能にする。

【0010】本発明の排水処理方法で処理される排水は、フッ素および過酸化水素を含むものであれば、如何

なる由来の排水であっても良く、例えば、半導体関連産業をはじめとする電子産業などから排出される排水が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、排水はフッ素および過酸化水素以外の物質を含んでいても良く、例えば、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、Hg、Sn、Pb、Teをはじめとする重金属元素、および／またはリン元素を含んでいても良い。

【0011】排水中に含まれるフッ素は晶析反応により晶析するのであれば、任意の状態で排水中に存在することが可能である。排水中に溶解しているという観点から、フッ素はイオン化した状態（例えば(F⁻)）またはこれが他のイオンとイオン結合した状態（例えば(HF)）であるのが好ましい。ここで、イオン化した状態とは、フッ素イオン(F⁻)をはじめとする元素がそのままイオン化したもの、また、フッ素を含む化合物がイオン化したものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明の方法で処理可能な排水中のフッ素濃度は、具体的には、5000mg/L以下、好ましくは、2000mg/L以下、より好ましくは、1000mg/L以下である。また、本発明の方法で処理可能な排水中の過酸化水素濃度は、具体的には、1000mg/L以下、好ましくは、500mg/L以下、より好ましくは、200mg/L以下である。

【0012】本発明においては、晶析処理時に晶析反応槽内のpHが所定の範囲に維持される。pHを所定の範囲内に維持するためにpHの調整が必要となる場合には、pH調整剤を晶析反応槽内に供給することによりpHの調整を行うことができる。pH調整剤としては、晶析反応槽内のpHを変動させることができる任意の酸、またはアルカリを含んでいれば良く、酸またはアルカリの種類は本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。好ましくは、pH調整剤に使用される酸としては、塩酸等が挙げられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。pH調整剤の供給方法としては、晶析反応槽にpH調整剤供給手段を設け、該手段から直接に晶析反応槽内にpH調整剤を供給するような態様が可能である。また、他の態様としては、pH調整剤を、晶析反応槽に供給されるカルシウム含有液、排水、または循環される晶析処理水に添加して、これらと共に晶析反応槽内に供給するような態様も可能である。また、晶析反応槽内のpHをモニターするために、任意に、pHメーターを晶析反応槽に設置することができる。また、晶析反応槽内のpHをモニターするために、晶析反応槽から排出される晶析処理水のpHをモニターする態様も可能である。

【0013】本発明の晶析処理において使用されるカルシウム含有液としては、カルシウムを含んでおり、フッ素を晶析除去できる液であれば、任意のカルシウム化合物を含む液を使用することができる。また、カルシウム

含有液を構成する液体媒体としては、本発明の目的に反しない限りは任意の物質が可能であり、好ましくは水である。カルシウム含有液においてカルシウムの供給源となるカルシウム化合物としては、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。カルシウム含有液は、これらカルシウム化合物の1種類から調製されるものであっても良いし、2以上の化合物から調製されるものであっても良い。カルシウム含有液は、カルシウムが完全に液体媒体中に溶解された溶液状態であっても良いし、カルシウム化合物の全部または一部が固体として残存するスラリーの状態でも良い。カルシウム含有液中のカルシウムの濃度は、排水中のフッ素濃度、晶析反応槽の処理能力、循環処理水量等に応じて適宜設定される。

【0014】図1に本発明の排水処理方法に使用可能な晶析反応装置の1態様を示し、これに基づいて、本発明を詳述する。晶析反応装置は排水中のフッ素が低減された晶析処理水を排出する晶析反応槽1と、排水を晶析反応槽1に供給する排水供給手段と、カルシウム含有液を晶析反応槽1に供給する晶析用薬液供給手段とを具備し、任意に、該晶析反応槽1から排出される処理水の少なくとも一部を晶析反応槽1に返送する処理水循環手段とを具備する。晶析反応槽1の内部には晶析処理開始前に種晶が充填され、該種晶の表面上に、排水中に含まれるフッ素とカルシウムとの反応物であるフッ化カルシウムを析出させてフッ化カルシウムベレット2を形成させることにより、フッ素濃度が低下した晶析処理水を排出させる。晶析反応槽1は前記機能を有するものであれば、長さ、内径、形状などについては、任意の態様が可能であり、特に限定されるものではない。

【0015】晶析反応槽1に充填される種晶の充填量は、フッ素を晶析反応により除去できるのであれば特に限定されるものではなく、フッ素濃度、カルシウム濃度、また、晶析反応装置の運転条件等に応じて適宜設定される。晶析反応装置においては、晶析反応槽1内に上向流を形成し、該上向流によってベレット2が流動するような流動床の晶析反応槽1が好ましいので、種晶は流動可能な量で晶析反応槽1に充填されるのが好ましい。種晶は、本発明の目的に反しない限りは、任意の材質が可能であり、例えば、ろ過砂、活性炭、およびジルコンサンド、ガーネットサンド、サクランダム（商品名、日本カートリット株式会社製）などをはじめとする金属元素の酸化物からなる粒子、並びに、晶析反応による析出物であるフッ化カルシウムからなる粒子等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。種晶上で晶析反応が起こりやすいという点、また、生成するベレット2から、より純粋なフッ化カルシウムを回収できるという観点から、フッ化カルシウム（萤石）が種晶として使用されるのが好ましい。種晶の形状、粒径は、晶析反応槽1内での流速、晶析対象成分の濃度等に応じて適宜設定

され、本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。

【0016】排水供給手段は、排水を晶析反応槽1に供給できるものであれば任意の態様が可能である。図1の態様においては、晶析反応槽1に連結された排水供給ライン3から、排水が晶析反応槽1に供給される。排水中のフッ素および／または過酸化水素濃度を一定にするために、排水供給ライン3には、排水を一旦貯留することができる排水タンクが連結されていても良い。晶析用薬液供給手段は、カルシウム含有液を晶析反応槽1に供給できるものであれば任意の態様が可能である。図1の態様においては、晶析反応槽1に連結されたカルシウム含有液供給ライン4から、カルシウム含有液が晶析反応槽1に供給される。

【0017】排水供給ライン3およびカルシウム含有液供給ライン4は晶析反応槽1の任意の部分に接続することができる。本発明に使用可能な晶析反応装置においては、晶析反応槽1内に上向流を形成すると、効率的に晶析反応を行うことができるという観点から、排水供給ライン3およびカルシウム含有液供給ライン4は晶析反応槽1の底部に接続されるのが好ましい。また、図1の態様においては、排水供給ライン3およびカルシウム含有液供給ライン4はそれぞれ1つであるが、これに限定されるものではなく、これらが複数設けられていても良い。また、図1の態様においては、pH調整剤を晶析反応槽1に供給するために、晶析反応槽1にpH調整剤供給ライン7が設けられており、さらに、晶析反応槽1内のpHをモニターするために、晶析反応槽1にpHメーターが設置されている。

【0018】晶析反応槽1は、晶析反応により、フッ素が低減された晶析処理水を該晶析反応槽1の外部に排出する。晶析処理水は、晶析反応槽1における液体の流れに従って任意の部分から排出される。晶析反応槽1内で上向流が形成される場合には、晶析反応槽1の上部から晶析処理水が排出される。図1の態様では、晶析反応槽1の上部から排出される晶析処理水は、処理水排出ライン5を通じて最終的に系外に排出される。図1の晶析処理装置は、晶析反応槽1から排出される晶析処理水の少なくとも一部を該晶析反応槽1に返送する処理水循環手段を有する。処理水循環手段としては、晶析処理水の少なくとも一部を晶析反応槽1に返送できるものであれば任意の態様が可能であり、特に限定されるものではない。図1の態様においては、処理水循環手段として、処理水排出ライン5から処理水循環ライン6が分岐しており、該処理水循環ライン6は晶析反応槽1に連結されている。処理水循環手段は、晶析処理水を晶析反応槽1に循環させることにより、晶析反応槽1内に供給された排水を希釈すると共に、カルシウム含有液と排水を混合し、さらに、晶析反応槽1内で所定の流れ、特に上向流を形成させるものである。よって、晶析反応槽1内で上

向流が形成される場合には、図1のように、処理水循環ライン6は晶析反応槽1の底部に接続されるような態様が好ましい。

【0019】本発明の第2の態様は、上記態様で晶析処理されて得られた晶析処理水を、さらに過酸化水素分解手段と接触させて、晶析処理水中に残存する過酸化水素を分解し、低減させる排水処理方法に関する。すなわち、該第2の態様においては、上記晶析処理工程後に過酸化水素分解処理工程が行われる。この態様に使用可能な過酸化水素分解手段としては、過酸化水素を含む晶析処理水と接触することにより、該晶析処理水中の過酸化水素を分解できれば任意の手段が可能であり、好ましくは、活性炭触媒、金属触媒、還元剤または過酸化水素分解酵素が挙げられるが、これらに限定されるものではない。金属触媒としては、白金、パラジウム、金、銀をはじめとする金属、酸化マンガン(IV)、酸化コバルト(III)をはじめとする金属酸化物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。還元剤は、過酸化水素を還元することができる化合物であり、例えば、亜硫酸、亜硫酸水素ナトリウムをはじめとする亜硫酸の塩などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、過酸化水素分解酵素としては、カタラーゼ(EC 1.11.1.6)、ペルオキシダーゼ(EC 1.11.1.7)等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これら過酸化水素分解手段は単独で使用されても良いし、複数の該手段が使用されても良い。

【0020】過酸化水素分解手段と晶析処理水との接触は、本発明の目的に反しない限りは任意の態様で行うことができ、例えば、反応槽内で晶析処理水に過酸化水素分解手段を添加する態様、過酸化水素分解手段が充填された反応塔、カラム等に晶析処理水を通水させる態様等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、活性炭触媒、金属触媒が使用される場合には、これら触媒が担体上に担持される態様であっても良く、過酸化水素分解酵素が使用される場合には、酵素が担体に固定された固定化酵素として使用される態様であっても良い。また、還元剤、酵素は、晶析処理水に溶解される態様であっても良い。上述のような過酸化水素分解手段を用いる過酸化水素分解処理においては、処理される晶析処理水のpHの低下に伴い、過酸化水素の分解速度も低下する。このため、晶析処理水中の過酸化水素の分解処理は、晶析処理水のpHを4~10の範囲にして行われるのが好ましく、より好ましくは、pH7~10で行われる。

【0021】過酸化水素分解処理工程において、処理される晶析処理水のpHを上述のような所定の範囲に維持するためにpHの調整が必要となる場合には、pH調整剤を該晶析処理水に添加することによりpHの調整を行うことができる。pH調整剤としては、晶析処理水のp

Hを変動させることができる任意の酸、またはアルカリを含んでいれば良く、酸またはアルカリの種類は本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。好ましくは、pH調整剤に使用される酸としては、塩酸等が挙げられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0022】使用される過酸化水素分解手段の量、濃度、晶析処理水との接触の態様、接触時間などをはじめとする条件は、処理されるべき晶析処理水中の過酸化水素濃度、最終処理水に望まれる、残存過酸化水素濃度等に応じて適宜設定可能である。該過酸化水素分解処理工程により得られる最終処理中の過酸化水素濃度は、好ましくは、10mg/L以下であり、より好ましくは、1mg/L以下である。

【0023】図2に、晶析処理工程に統いて過酸化水素分解処理工程が行われる、本発明の第2の態様に使用可能な排水処理装置を示し、これに基づいて、該第2の態様を詳述する。該第2の態様の排水処理方法に使用可能な排水処理装置は、フッ素を晶析除去する晶析反応装置と、過酸化水素の分解を行う過酸化水素分解装置との2つの部分から構成される。図2には、過酸化水素分解装置が、過酸化水素分解手段14が充填された過酸化水素分解塔13に晶析処理水を通過させる態様のものを示すが、該第2の態様はこの態様に限定されるものではなく、過酸化水素分解槽内で、晶析処理水に過酸化水素分解手段が添加、必要に応じて攪拌され、分解処理されるような態様も可能である。例えば、図2の態様は、過酸化水素分解手段が担体に担持された金属触媒、活性炭触媒、または固定化酵素等が使用される場合に有利に適用される。また、過酸化水素分解槽内で、晶析処理水に過酸化水素分解手段が添加、分解処理される態様は、水溶性の還元剤、酵素などが使用される場合に有利に適用される。

【0024】図2の態様においては、過酸化水素が残存する晶析処理水は、処理水排出ライン5を介してpH調整槽11に移送、貯留され、該pH調整槽11に供給されるpH調整剤によって、必要な場合にはpHの調整が行われる。pH調整槽11は、好ましくは、図2に示されるように、pHをモニターするためのpHメーターを有している。pHが調整された晶析処理水は、pH調整槽11から供給ライン12を介して過酸化水素分解塔13に移送される。該過酸化水素分解塔13の1態様としては、図2に示されるように、内部に過酸化水素分解手段14が充填されており、晶析処理水が該過酸化水素分解手段14上を通過することにより、晶析処理水中の過酸化水素が分解され、過酸化水素が低減された最終処理水が該過酸化水素分解塔13から排出される。図2の態様においては、pH調整槽11および過酸化水素分解塔13は1つであるが、これらは複数であっても良い。また、pH調整槽11、過酸化水素分解塔13の大きさ、

形状などは特に限定されるものではない。以下、実施例で本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0025】

【実施例】実施例1～3

排水処理装置として、晶析反応槽と、過酸化水素分解手段が充填された過酸化水素分解塔とを具備する図2の態様の装置を使用して、フッ素および過酸化水素を含む排水からのフッ素の除去試験を行った。フッ化ナトリウムをフッ素濃度で500mgF/L、および過酸化水素を200mg/Lとなるように精製水に溶解したものを模擬排水とした。晶析反応槽としては、内径50mm×高さ2500mmの円柱型アクリルカラムに、種晶として萤石(99.8%フッ化カルシウム含有)を充填量1000mLで充填したものを使用した。カルシウム含有液として、10%塩化カルシウムを0.46L/時間で、晶析反応槽に供給した。また、晶析処理により得られる晶析処理水を、流量5.8.9L/時間で晶析反応槽に循環させた。晶析反応槽内のpHがpH3～7の所定のpHとなるように、塩酸または水酸化ナトリウムを晶析反応槽に添加して晶析処理を行った。晶析処理により得られた晶析処理水は、容量20LのpH調整槽に貯留され、水酸化ナトリウムを用いてpH9に調整された。次いで、pHが調整された模擬排水を流量1.9.6L/時間で該過酸化水素分解塔に通水し、最終処理水を得た。過酸化水素分解塔は内径7.5mm×高さ1500mmであり、その内部に過酸化水素分解手段として、活性炭触媒

*媒(オルキャットC、オルガノ株式会社製)4.0Lを充填したものを使用した。排水処理開始から、5時間後の最終処理水について、最終処理中のベレットおよび微細粒子の流出量を確認するために、最終処理中の浮遊物質(SS)の量を測定した。また、最終処理水を0.2μmフィルターでろ過処理して得られるろ過水中的フッ素含有量を溶解性フッ素(溶解性F)含有量とした。さらに、最終処理水に酸を添加し、SS分を酸で溶解した後に、該溶解液中のフッ素濃度を測定して、トータルフッ素(トータルF)含有量とした。なお、フッ素濃度の測定は、ランタンーアリザリンコンプレキソン吸光光度法に基づいて行われた。また、晶析反応槽内のフッ化カルシウムベレットを回収し、該ベレット中の炭素含有率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0026】比較例1および2

晶析反応槽におけるpHが7.5(比較例1)および8(比較例2)である以外は、実施例1～3と同じ装置および方法を用い、フッ素の除去試験を行った。測定結果を表1に示す。

【0027】比較例3

比較例3として、フッ素および過酸化水素を含む排水に対して、まず過酸化水素分解処理を行い、次いで晶析処理を行う図3の態様を使用して、フッ素の除去試験を行った。使用される装置、その他の条件は実施例1～3と同様に行なった。測定結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	排水処理方法		晶析反応槽 pH	最終処理水中の含有量			炭素含有率 (%)
	最初の処理	後の処理		SS (mg/L)	溶解性F (mgF/L)	トータルF (mgF/L)	
実施例1	晶析処理	過酸化水素分解処理	3	<1	9	9	0.05
実施例2	晶析処理	過酸化水素分解処理	5	<1	9	9	0.05
実施例3	晶析処理	過酸化水素分解処理	7	3	11	12	0.05
比較例1	晶析処理	過酸化水素分解処理	7.5	8	14	19	0.05
比較例2	晶析処理	過酸化水素分解処理	8	35	25	41	0.05
比較例3	過酸化水素分解処理	晶析処理	5	<1	9	9	4.2

【0029】比較例3の結果から、過酸化水素分解処理工程を晶析処理工程よりも前に行なった場合には、最終処理水中の溶解性フッ素、SS、トータルフッ素のいずれもが良好に低減されており、得られる処理水としては満足行くレベルのものであった。しかし、晶析処理により得られるフッ化カルシウムベレットについては、該ベレット中の炭素含有率が4.2%と、晶析処理前に過酸化水素分解処理を行わない実施例1～3、比較例1および2と比較して顕著に高く、フッ化カルシウム純度の点で劣ることが明らかとなった。実施例1～3の結果から、排水が過酸化水素を含む場合であっても、晶析反応槽のpHが3～7の範囲においては、最終処理水中の溶解性フッ素、SS、トータルフッ素のいずれもが良好に低減されており、得られる処理水としては満足行くレベルのものであった。

ものであった。しかし、比較例1および2の結果から明らかなように、晶析処理槽のpHが7.5を超えると、溶解性フッ素、SS、トータルフッ素のいずれのレベルも増大していた。本実施例においては、前段の晶析処理後に、後段の過酸化水素分解処理を行っているが、該過酸化水素分解処理自体は、晶析処理水からのフッ素の除去にほとんど影響を与えない。よって、後段の過酸化水素分解処理を行わなかったとしても、最終処理水中の溶解性フッ素濃度、トータルフッ素濃度については、晶析処理水における濃度と変わらない値を示すものと考えられる。このことから、上記実施例においては、後段で過酸化水素分解処理を行う態様のみが行われたが、後段で該処理を行わない、pHを制御しつつ晶析処理だけを行う態様においても、本発明の効果が得られるのは明らか

11

である。このことから、晶析処理によりフッ素除去を行い、良好な処理水質の処理水を得るために、晶析反応槽内のpHを所定の範囲に制御することが重要であることが明らかとなった。

【0030】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明は、フッ素を含む排水が、さらに過酸化水素を含有している場合であっても、所定の範囲のpHで晶析処理することにより、晶析処理に先立って活性炭触媒、金属触媒などを用いて該排水中の過酸化水素を除去しなくとも、溶解性フッ素、SS、トータルフッ素含有量が顕著に低減された処理水を回収できるという有利な効果を有する。また、フッ素および過酸化水素を含む排水から、これらフッ素および過酸化水素を除去する場合であっても、活性炭触媒、金属触媒などに由来する不純物による、フッ化カルシウムベレットの純度低下を防止できるという有利な効果を有する。

【図面の簡単な説明】

* 【図1】 図1は、本発明の排水処理方法に使用可能な排水処理装置の1態様を示す概略図である。

【図2】 図2は、本発明の排水処理方法に使用可能な排水処理装置の他の態様を示す概略図である。

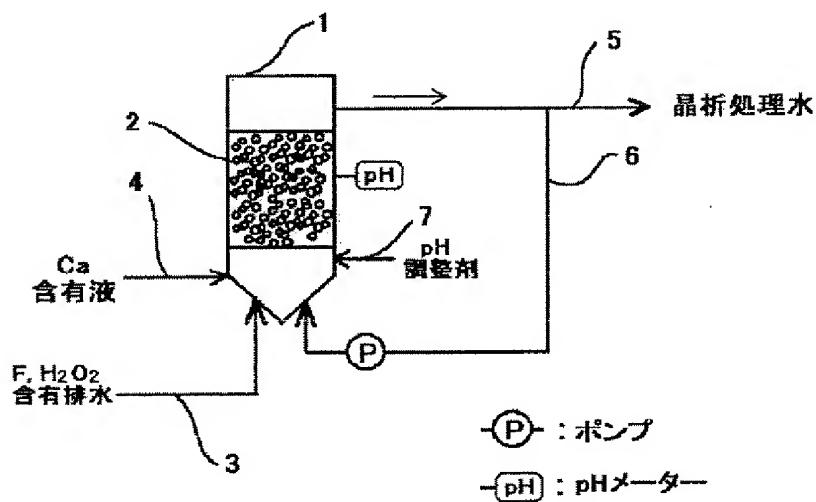
【図3】 図3は、従来の排水処理方法に使用可能な排水処理装置の1態様を示す概略図である。

【符号の説明】

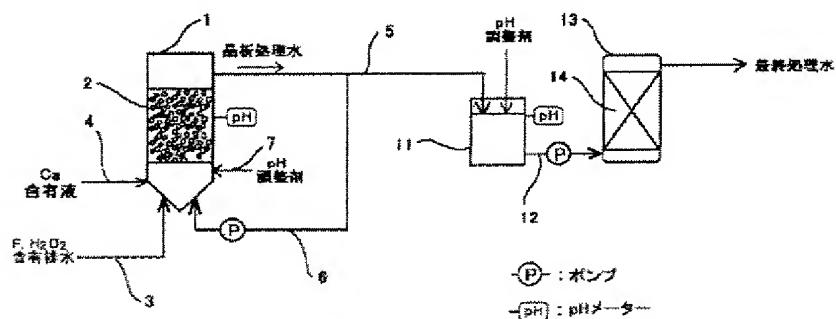
- 1 晶析反応槽
- 2 ベレット
- 3 排水供給ライン
- 4 カルシウム含有液供給ライン
- 5 処理水排出ライン
- 6 処理水循環ライン
- 7 pH調整剤供給ライン
- 11 pH調整槽
- 12 供給ライン
- 13 過酸化水素分解塔
- 14 過酸化水素分解手段

* 10

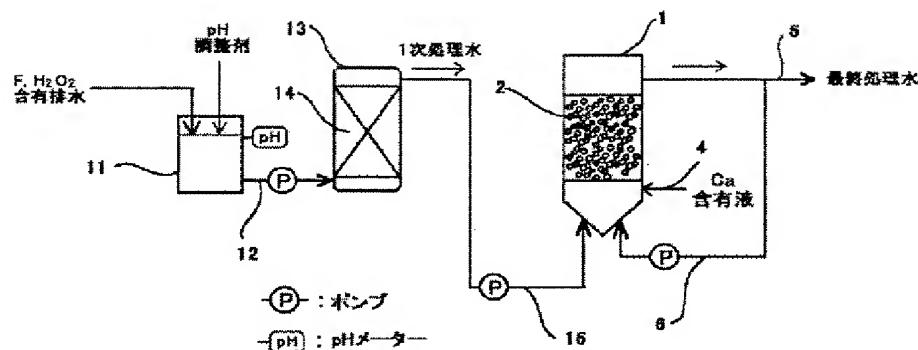
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テマコード(参考)
B 0 1 D	9/02	6 0 8	B 0 1 D	6 0 8 A
		6 1 9		6 1 9 A
C 0 2 F	1/00		C 0 2 F	P
	1/70			Z